

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/048644	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 98/ 07900	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 04/12/1998	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 17/12/1997
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.



Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der Sprache ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.



Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das



in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.



zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.



Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitslichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. —



wie vom Anmelder vorgeschlagen



keine der Abb.



weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.



weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C07C29/149 C07C29/17 C07C31/20 C07C31/27

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 2 215 330 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH) 20. September 1989 siehe Seite 1 - Seite 2; Anspruch 1; Beispiele	1
A	EP 0 528 305 A (HOECHST) 24. Februar 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 3; Anspruch 1	1
A	DE 37 03 585 A (CONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMISCHEN INDUSTRIE) 18. August 1988 siehe Beispiele 1,3	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. April 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

16/04/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

English, R

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/07900

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
GB 2215330	A	20-09-1989	US	4939307 A	03-07-1990
EP 0528305	A	24-02-1993	DE	4127318 A	18-02-1993
			AT	119431 T	15-03-1995
			AU	650558 B	23-06-1994
			AU	2100792 A	18-02-1993
			CA	2075646 A,C	18-02-1993
			DE	59201589 D	13-04-1995
			ES	2072063 T	01-07-1995
			JP	6170231 A	21-06-1994
			JP	8029249 B	27-03-1996
			SG	44752 A	19-12-1997
			US	5302569 A	12-04-1994
			ZA	9205988 A	01-03-1993
DE 3703585	A	18-08-1988	DE	3884419 D	04-11-1993
			EP	0278384 A	17-08-1988
			JP	1738982 C	26-02-1993
			JP	2028124 A	30-01-1990
			JP	4027221 B	11-05-1992
			US	4948780 A	14-08-1990

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation⁶ : C07C 29/149, 29/17, 31/20, 31/27</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/31035 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 24. Juni 1999 (24.06.99)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/07900 (22) Internationales Anmeldedatum: 4. Dezember 1998 (04.12.98) (30) Prioritätsdaten: 197 56 171.3 17. Dezember 1997 (17.12.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK- TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DOSTALEK, Roman [DE/DE]; Viehtriftstrasse 94, D-67354 Römerberg (DE). FISCHER, Rolf, Hartmuth [DE/DE]; Bergstrasse 98, D-69121 Heidelberg (DE). KRUG, Thomas [DE/DE]; Nievergoltstrasse 23, D-67549 Worms (DE). PAUL, Axel [DE/DE]; Biedensandstrasse 52a, D-68623 Lampertheim (DE). PINKOS, Rolf [DE/DE]; Birkental 3a, D-67098 Bad Dürkheim (DE). STEIN, Frank [DE/DE]; Seebacher Strasse 37, D-67098 Bad Dürkheim (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, JP, KR, MX, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen. 48644 090401</p>
<p>(54) Title: METHOD FOR HYDROGENATING CARBOXYLIC ACIDS OR THE ANHYDRIDES OR ESTERS THEREOF INTO ALCOHOL (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HYDRIERUNG VON CARBONSÄUREN ODER DEREN ANHYDRIDEN ODER ESTERN ZU ALKOHOLEN (57) Abstract The invention relates to a method for catalytically hydrogenating carboxylic acids or the anhydrides or esters thereof into alcohol on heterogeneous catalysts containing hydrogenating elements of groups 6, 7, 8, 9, 10 and 11 and optionally groups 2, 14 and 15 of the periodic table of elements or consisting thereof, in a liquid phase at temperatures of 100–300 °C and at pressures of 10–300 bars, whereby 1–3,000 ppm of a basic alkali or earth-alkaline compound in relation to the liquid hydrogenating feed and selected from a group consisting of hydroxides, carbonates, carboxylates and alcoholates is added to the hydrogenating reaction mixture. (57) Zusammenfassung Verfahren zur katalytischen Hydrierung von Carbonsäuren oder deren Anhydriden oder Estern zu Alkoholen an heterogenen Katalysatoren, die hydrierend wirkende Elemente der Gruppen 6, 7, 8, 9, 10 und 11 sowie gegebenenfalls der Gruppen 2, 14 und 15 des Periodensystems der Elemente enthalten, oder aus diesen bestehen, in flüssiger Phase bei Temperaturen von 100 bis 300 °C und Drücken von 10 bis 300 bar, wobei man dem Hydrier-Reaktionsgemisch, bezogen auf den flüssigen Hydrierfeed, 1 bis 3000 ppm einer basischen Alkali- oder Erdalkaliverbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hydroxiden, Carbonaten, Carboxylaten und Alkoholaten zusetzt.</p> <p style="text-align: right;">Ma</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Hydrierung von Carbonsäuren oder deren Anhydriden
oder Estern zu Alkoholen

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erhöhung der Katalysatoraktivität und die Vermeidung von Nebenreaktionen bei der Hydrierung von Carbonsäuren oder deren Derivaten durch
10 Zudosierung von bestimmten basisch wirkenden Alkali- oder Erdalkaliverbindungen zum Hydrierfeed.

Es ist bekannt, bei der Herstellung von Hydrierkatalysatoren basisch wirkende Komponenten mitzuverwenden. Diese sind dann z.T.
15 noch auf dem fertigen Katalysator vorhanden. So wird z.B. in EP-A 528 305 die Herstellung eines Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysators beschrieben, bei dem basische Verbindungen wie Alkalicarbonat, Alkalihydroxide oder Alkalihydrogencarbonate bei der Fällung der Katalysatorbestandteile verwendet werden. Ein kleiner Anteil
20 des Alkalizusatzes verbleibt dann im Katalysator. Ein weiteres Beispiel zur Herstellung alkalihaltiger Katalysatoren ist in DE-A 2 321 101 beschrieben, wobei Co-haltige Katalysatoren hergestellt werden. In EP-A 552 463 ist die Herstellung von Cu/Mn/Al-Katalysatoren beschrieben, die aufgrund ihrer Herstellung
25 ebenfalls geringe Mengen Alkali enthalten können.

Die so hergestellten Hydrierkatalysatoren enthalten das Alkali gleichmäßig in der gesamten Katalysatormasse verteilt. Da aber immer nur die äußere bzw. zugängliche Oberfläche des Katalysators
30 katalytisch aktiv ist, ist die Menge an Alkali an diesen Stellen sehr klein und wird durch den zu hydrierenden Strom im allgemeinen schnell ausgewaschen, da das Alkali nicht kovalent, sondern nur locker gebunden vorliegt. Ferner ist durch die Zufuhr von Verbindungen, die den Katalysator acidifizieren können,
35 die Kapazität der durch das Alkali bedingten basischen Zentren schnell erschöpft. Damit können Reaktionen, die durch saure Katalyse gefördert werden, wie Veretherungen oder Dehydratisierungen, die Selektivität der Hydrierung zu Alkoholen mindern. Im allgemeinen wird durch die Zufuhr von Verbindungen, die den Katalysator acidifizieren, dessen Lebensdauer z.T. stark verkürzt,
40 da sich die Struktur der Katalysatoroberfläche, z.B. durch Auswaschung von Katalysatorbestandteilen, oder deren Rekristallisation der Aktivmetalle ändert.

45 Die Hydrierkatalysatoren sind demgemäß z.T. empfindlich gegen den Hydrierfeed selbst bzw. gegen Verunreinigungen, die im verwendeten Wasserstoff oder im Hydrierfeed vorhanden sind. So

werden beispielsweise viele Katalysatoren bei der Hydrierung von Carbonsäuren nicht nur acidifiziert, sondern auch chemisch stark geschädigt, indem Katalysatorkomponenten ausgewaschen werden. Selbst wenn keine Carbonsäuren als Einsatzmaterial
5 hydriert werden, sondern z.B. Ester, werden üblicherweise durch Wasserspuren die Carbonsäuren durch Hydrolyse des Esters freigesetzt. Ein weiteres Problem sind Verunreinigungen, z.B. organische Halogenverbindungen, die in die Hydrierung, z.B. mit dem Wasserstoff, eingeschleppt werden können und nachteilige
10 Folgen haben, selbst wenn diese Gehalte unter 1 ppm liegen. So ist es bekannt, daß man z.B. Cu-Katalysatoren dazu benutzen kann, Halogenspuren aus Stoffströmen durch Chemisorption zu entfernen (US 5.614 644). Ohne solch eine Vorabsorption wird das Halogen auf dem Hydrierkatalysator absorbiert und führt dort
15 einerseits zur Acidifizierung, andererseits zu strukturellen Veränderungen des Katalysators.

Demgemäß bestand typischerweise die technische Lösung des geschilderten Problems in der Vorschaltung eines "guard-beds", in dem unerwünschte Verunreinigungen absorbiert wurden. Eine Aus-
20 schaltung der reaktionseigenen Säuren, wie bei den sich bildenden oder als Hydrierfeed eingesetzten Carbonsäuren, ist damit natürlich nicht möglich.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren vorzuschlagen,
25 mit dem die den Katalysator beeinträchtigende Wirkung sowohl der reaktionseigenen Säuren als auch der eingeschleppten Verunreinigungen vermindert oder ausgeschaltet werden kann.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren
30 zur katalytischen Hydrierung von Carbonsäuren oder deren Anhydriden oder Estern zu Alkoholen an heterogenen Katalysatoren, die hydrierend wirkende Elemente der Gruppen 6, 7, 8, 9, 10 und 11 sowie gegebenenfalls 2, 14 und 15 des Periodensystems der Elemente enthalten, oder aus diesen bestehen, in flüssiger Phase
35 bei Temperaturen von 100 bis 300°C und Drücken von 10 bis 300 bar, wobei man dem Hydrier-Reaktionsgemisch, bezogen auf den flüssigen Hydrierfeed, 1 bis 3000 ppm, insbesondere 3 bis 1000 und bevorzugt 5 bis 600 ppm, einer basischen Alkali- oder Erdalkaliverbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Hydroxiden,
40 Carbonaten, Carboxylaten und Alkoholaten zusetzt.

Aus DE 1 235 879, Beispiel 16, ist zwar schon der Zusatz von Trinatriumphosphat zum Hydrierfeed bekannt.

In diesem Beispiel ist die Hydrierung eines Carbonsäuregemisches
45 beschrieben, das 0,1 Gew.-% Na_3PO_4 , u.a. Adipinsäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure und 6-Hydroxycapronsäure, bereits hydriertes Carbonsäuregemisch, sowie eine nicht näher definierte Menge an

"rohen Monoalkoholen", deren Wassergehalt auf 7 % eingestellt ist, enthält. Der alleinige Zusatz von Na_3PO_4 zum Hydrierfeed stellt jedoch keine geeignete Maßnahme dar, um Aktivität und Standzeit des Katalysators zu erhöhen. Es tritt nach kurzer Zeit in Gegenwart acidifizierender Bestandteile des Reaktionsgemisches eine drastische Aktivitätseinbuße ein.

Carbonsäuren und Derivate können Carbonsäuren selbst und Ester, auch deren innere Ester, d.h. Lactone, und Anhydride sein. Beispiele hierzu sind Essigsäureester, Propionsäureester, Hexansäureester, Dodecansäureester, Pentadecansäureester, Hexadecansäureester, 2-Cyclododecylpropionsäureester, Ester aus Glycerin mit Fettsäuren, Maleinsäurediester, Bernsteinsäurediester, Fumarsäurediester, Glutarsäurediester, Adipinsäuredimethylester, 6-Hydroxycapronsäureester, Cyclohexandicarbonsäurediester, Benzoessäureester, Butyrolacton, Caprolacton, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Itaconsäure, Adipinsäure, 6-Hydroxycapronsäure, Cyclohexandicarbonsäure, Benzoessäure, Maleinsäureanhydrid und Bernsteinsäureanhydrid. Bevorzugte Ausgangsmaterialien sind Diester, insbesondere Diester von niedermolekularen Alkoholen mit Dicarbonsäuren mit 4 bis 6 C-Atomen.

Als basische Verbindungen kommen vor allem Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide, wie LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ oder $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in Betracht. Die Alkali- oder Erdalkalimetalle können auch in Form von Carboxylaten, z.B. als Formiat, Acetat, Propionat, Maleat oder Glutarat, oder als Alkoholate wie Methanolat, Ethanolat oder Propionat vorliegen. Geeignet sind auch Carbonate. Prinzipiell sollten sich die basischen Verbindungen im Hydrierfeed homogen lösen. Wenn dies nicht gewährleistet sein sollte, ist es auch möglich, die basische Verbindung in einem geeigneten Lösungsmittel als separaten Strom in die Hydrierung selbst oder in den Hydrierfeed einzuschleusen. Die Mengen an Alkali- bzw. Erdalkalimetall, bezogen auf den Hydrierstrom, sind sehr niedrig. Sie betragen zwischen 1 und 3000 ppm, bevorzugt zwischen 3 und 1000 ppm, besonders bevorzugt zwischen 5 und 600 ppm. Die Zufuhr der basischen Komponente erfolgt bevorzugt kontinuierlich. Es ist aber auch eine absatzweise Dosierung möglich. Dabei können innerhalb kurzer Zeit auch größere Mengen basischer Komponenten, bezogen auf den Hydrierfeed, als 3000 ppm in die Hydrierung gelangen. Im Mittel liegen die Mengen aber unter 3000 ppm.

Es ist überraschend, daß auch nach längerer Dosierung der basischen Komponenten keine Ablagerungen auf dem Katalysator auftreten.

Die Hydrierung erfolgt in der Flüssigphase. Es ist dabei nicht entscheidend, ob dabei bei fest angeordneten Katalysatoren eine Aufwärts- oder Abwärtsfahrweise gewählt wird. Ebenso möglich ist eine Hydrierung mit suspendierten Katalysatoren.

5 Als Hydrierkatalysatoren können im erfindungsgemäßen Verfahren im allgemeinen heterogene zur Hydrierung von Carbonylgruppen geeignete Katalysatoren Verwendung finden. Beispiele hierfür sind z.B. in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band IV/1c, S. 16 bis 26, beschrieben.

10 Von diesen Hydrierkatalysatoren sind solche bevorzugt, die ein oder mehrere Elemente der Gruppen 6, 7, 8, 9, 10 und 11 sowie gegebenenfalls der Gruppen 2, 14 und 15 des Periodensystems der Elemente, insbesondere Kupfer, Chrom, Rhenium, Kobalt, Rhodium, Nickel, Palladium, Eisen, Platin, Indium, Zinn und Antimon, 15 enthalten. Besonders bevorzugt sind Katalysatoren, die Kupfer, Kobalt, Palladium, Platin oder Rhenium enthalten.

Als die zu verwendenden Katalysatoren kommen vor allem sogenannte Vollkatalysatoren in Betracht. Dabei liegen die katalytisch wirkenden Metalle ganz überwiegend ohne Trägermaterialien vor.

20 Beispiele hierzu sind Raney-Katalysatoren, z.B. auf Basis Ni, Cu oder Kobalt. Andere Beispiele sind Pd-schwarz, Pt-schwarz, Cu-Schwamm, Legierungen oder Mischungen aus z.B. Pd/Re, Pt/Re, Pd/Ni, Pd/Co oder Pd/Re/Ag.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Katalysatoren 25 können auch z.B. sogenannte Fällungskatalysatoren sein. Solche Katalysatoren können hergestellt werden, indem man ihre katalytisch aktiven Komponenten aus deren Salzlösungen, insbesondere aus den Lösungen von deren Nitraten und/oder Acetaten, beispielsweise durch Zugabe von Lösungen von Alkalimetall- und/oder 30 Erdalkalimetallhydroxid- und/oder Carbonat-Lösungen, z.B. als schwerlösliche Hydroxyde, Oxyhydrate, basische Salze oder Carbonate ausfällt, die erhaltenen Niederschläge anschließend trocknet und diese dann durch Calcinierung bei im allgemeinen 300 bis 700°C, insbesondere 400 bis 600°C, in die entsprechenden 35 Oxide, Mischoxide und/oder gemischtvalentigen Oxide umwandelt, die durch eine Behandlung mit Wasserstoff oder mit Wasserstoff enthaltenden Gasen bei in der Regel 50 bis 700°C, insbesondere 100 bis 400°C, zu den betreffenden Metallen und/oder oxidischen Verbindungen niederer Oxidationsstufe reduziert und in die 40 eigentliche, katalytisch aktive Form überführt werden. Dabei wird in der Regel so lange reduziert, bis kein Wasser mehr gebildet wird. Bei der Herstellung von Fällungskatalysatoren, die ein Trägermaterial enthalten, kann die Fällung der katalytisch aktiven Komponenten in Gegenwart des betreffenden Trägermaterials 45 erfolgen. Die katalytisch aktiven Komponenten können vorteilhaft aber auch gleichzeitig mit dem Trägermaterial aus den betreffenden Salzlösungen gefällt werden. Bevorzugt werden im erfindungs-

gemäßen Verfahren Hydrierkatalysatoren eingesetzt, welche die die Hydrierung katalysierenden Metalle oder Metallverbindungen auf einem Trägermaterial abgeschieden enthalten. Außer den oben genannten Fällungskatalysatoren, welche außer den katalytisch
5 aktiven Komponenten noch zusätzlich ein Trägermaterial enthalten, eignen sich für das erfindungsgemäße Verfahren im allgemeinen solche Trägermaterialien, bei denen die katalytisch-hydrierend wirkende Komponenten, z.B. durch Imprägnierung, auf ein Trägermaterial aufgebracht worden sind.

- 10 Die Art der Aufbringung der katalytisch aktiven Metalle auf den Träger ist in der Regel nicht kritisch und kann auf verschiedenerlei Art und Weise bewerkstelligt werden. Die katalytisch aktiven Metalle können auf diesen Trägermaterialien z.B. durch Tränkung mit Lösungen oder Suspensionen der Salze oder
15 Oxide der betreffenden Elemente, Trocknung und anschließende Reduktion der Metallverbindungen zu den betreffenden Metallen oder Verbindungen niedriger Oxidationsstufe mittels eines Reduktionsmittels, vorzugsweise mit Wasserstoff oder komplexen Hydriden, aufgebracht werden. Eine andere Möglichkeit zur Aufbringung der
20 katalytisch aktiven Metalle auf diese Träger besteht darin, die Träger mit Lösungen thermisch leicht zersetzbarer Salze, z.B. mit Nitraten, oder thermisch leicht zersetzbaren Komplexverbindungen, z.B. Carbonyl- oder Hydrido-Komplexen der katalytisch aktiven Metalle, zu imprägnieren und den so getränkten Träger zwecks
25 thermischer Zersetzung der adsorbierten Metallverbindungen auf Temperaturen von 300 bis 600°C zu erhitzen. Diese thermische Zersetzung wird vorzugsweise unter einer Schutzgasatmosphäre vorgenommen. Geeignete Schutzgase sind z.B. Stickstoff, Kohlendioxid, Wasserstoff oder die Edelgase. Weiterhin können die
30 katalytisch aktiven Metalle auf dem Katalysatorträger durch Aufdampfen oder durch Flamspritzen abgeschieden werden. Der Gehalt dieser Trägerkatalysatoren an den katalytisch aktiven Metallen ist prinzipiell für das Gelingen des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht kritisch. Jedoch führen höhere Gehalte an katalytisch
35 aktiven Metallen in der Regel zu höheren Raum-Zeit-Umsätzen als niedrigere Gehalte. Im allgemeinen werden Trägerkatalysatoren verwendet, deren Gehalt an katalytisch aktiven Metallen 0,1 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 40 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, beträgt. Da sich diese Gehaltsangaben auf
40 den gesamten Katalysator inklusive Trägermaterial beziehen, die unterschiedlichen Trägermaterialien jedoch sehr unterschiedliche spezifische Gewichte und spezifische Oberflächen haben, können diese Angaben aber auch unter- oder überschritten werden, ohne daß sich dies nachteilig auf das Ergebnis des erfindungsgemäßen
45 Verfahrens auswirkt. Selbstverständlich können auch mehrere der katalytisch aktiven Metalle aus dem jeweiligen Trägermaterial aufgebracht sein. Weiterhin können die katalytisch aktiven

Metalle beispielsweise nach dem Verfahren von DE-A 2 519 817, EP-A 1 477 219 und EP-A 285 420 auf den Träger aufgebracht werden. In den Katalysatoren gemäß den vorgenannten Schriften liegen die katalytisch aktiven Metalle als Legierung vor, die 5 durch thermische Behandlung und/oder Reduktion der z.B. durch Tränkung mit einem Salz oder Komplex der zuvor genannten Metalle erzeugt werden.

Sowohl die Aktivierung der Fällungskatalysatoren als auch der Trägerkatalysatoren kann auch in situ zu Beginn der Reaktion 10 durch den anwesenden Wasserstoff erfolgen, bevorzugt werden diese Katalysatoren jedoch vor ihrer Verwendung separat aktiviert. Als Trägermaterialien können im allgemeinen die Oxide des Aluminiums und Titans, Zirkoniumdioxid, Siliciumdioxid, Tonerden, z.B. Montmorillonite, Silikate wie Magnesium- oder Aluminium- 15 silikate, Zeolithe wie ZSM-5 oder ZSM-10-Zeolithe, sowie Aktivkohle verwendet werden. Bevorzugte Trägermaterialien sind Aluminiumoxide, Titandioxide, Siliciumdioxid, Zirkoniumdioxid und Aktivkohle. Selbstverständlich können auch Mischungen verschiedener Trägermaterialien als Träger für im erfindungsgemäßen 20 Verfahren einsetzbaren Heterogenkatalysatoren dienen. Als für im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Heterogenkatalysatoren seien die folgenden beispielhaft genannt:

Kobalt auf Aktivkohle, Kobalt auf Siliciumdioxid, Kobalt auf Aluminiumoxid, Rhenium auf Aktivkohle, Rhenium auf Silicium- 25 dioxid, Rhenium/Zinn auf Aktivkohle, Rhenium/Platin auf Aktivkohle, Kupfer auf Aktivkohle, Kupfer/Siliciumdioxid, Kupfer, Aluminiumoxid, Kupferchromit, Bariumkupferchromit, Kupfer/Aluminiumoxid/Manganoxid, Kupfer/Aluminiumoxid/Zinkoxid sowie die Katalysatoren gemäß DE-A 3 932 332, US-A 3 449 445, EP-A 44 444, 30 EP-A 147 219, DE-A 3 904 083, DE-A 2 321 101, EP-A 415 202, DE-A 2 366 264, EP 0 552 463 und EP-A 100 406.

Bevorzugte Katalysatoren enthalten mindestens eines der Metalle Kupfer, Mangan, Kobalt, Chrom, Palladium, Platin, Kobalt oder Nickel. Besonders bevorzugt sind Kupfer, Kobalt, Palladium, 35 Platin oder Rhenium. Werden nur Ester hydriert, enthält der Hydrierkatalysator bevorzugt Kupfer.

Für das erfindungsgemäße Verfahren ist es im allgemeinen nicht kritisch, unter welchen Bedingungen bezüglich Temperatur und Druck die Hydrierung durchgeführt wird.

40

Im allgemeinen liegt die Hydriertemperatur zwischen 100 und 300°C und der Hydrierdruck zwischen 10 und 300 bar.

Durch die erfindungsgemäße Dosierung der bestimmten basischen 45 Verbindungen, auch unterstöchiometrisch, bezogen auf die eingeschleppten Verunreinigungen, kann einerseits die Acidifizierung, andererseits die strukturelle Umwandlung des Katalysators ver-

hindert oder zumindest stark verzögert werden. Dies äußert sich in der Verbesserung der Selektivität, Erhöhung der Katalysatorstandzeit und, in einer noch nicht eindeutig verstandenen Art und Weise, auch in einer Erhöhung des Umsatzes.

- 5 Die bei der Hydrierung gewonnenen Alkohole sind gesuchte Verbindungen, z.B. für Lösungsmittel, Zwischenprodukte oder Vorprodukte für Kunststoffe wie Polyurethane oder Polyester. Das erfindungsgemäße Verfahren wird in den folgenden Beispielen näher erläutert, aber nicht eingeschränkt. Die Analytik der Reaktions-
10 austräge erfolgte gaschromatographisch.

Beispiel 1

- An 25 ml eines CuO (70 %)/ZnO (25 %)/Al₂O₃ (5 %)-Katalysators
15 (Fällen einer wäßrigen Lösung von Natriumaluminat und Zink(II)-nitrat-Hexahydrat mit wäßriger Natriumcarbonatlösung, Abfiltrieren des resultierenden ZnO- und Al₂O₃-haltigen Niederschlages, Aufschlämmen des Niederschlags mit einer wäßrigen, Kupfer(II)nitrat-Trihydrat und Zink(II)nitrat-Hexahydrat ent-
20 haltenden Lösung, Fällen mit wäßriger Natriumcarbonatlösung, Filtrieren, Waschen, Trocknen und Kalzinieren des erhaltenen Niederschlages sowie Verformen des kalzinierten Pulvers zu Tabletten), der zuvor im Wasserstoffstrom bei 180°C aktiviert worden war, wurden ca. 20 g/h einer 50 %igen ethanolischen Lösung
25 von 2-Cyclododecylidenpropionsäureethylester (hergestellt aus 2-Brompropionsäureethylester und Cyclododecan), der noch 7 ppm Halogen (nachgewiesen als Cl) enthielt bei 220°C/220 bar hydriert. Der Gehalt an 2-Cyclododecylpropanol (Moschus-Riechstoff) im Hydrieraustrag lag bei 70 % (ethanolfrei gerechnet). Der Umsatz
30 lag nach ca. 8 h bei ca. 93 % (Selektivität 75 %). Danach wurden in den Zulauf 50 ppm Natriummethanolat eingemischt. Daraufhin stieg der Gehalt an Wertprodukt auf ca. 77 %, der Umsatz auf 96 % (Selektivität 80 %).

35 Beispiel 2

- An 2,5 l eines Cu/Al/Mn-Katalysators der Firma Süd-Chemie / T 4489), der zuvor im Wasserstoffstrom bei 180°C aktiviert worden war, wurde ein Gemisch (hergestellt wie in DE-A 19 607 953 im
40 Beispiel, Stufen 1 - 4 beschrieben) aus überwiegend Adipinsäuredimethylester und 6-Hydroxycapronsäuremethylester hydriert (Zulauf 1 kg, Reaktortemperatur 205 bis 220°C, Druck 250 bar). Im Hydrierfeed befanden sich ca. 1 ppm Halogenverbindungen (nachgewiesen als Cl). Zu Beginn der Hydrierung lag das Nebenprodukt
45 Hexandioldiether im Hydrieraustrag bei 0 %. Nach 6 Versuchstagen konnte der Ether nachgewiesen werden. Er stieg bis zum 16. Versuchstag stetig bis auf 0,8 % an (Gehalt an 1,6-Hexandiol im

Austrag 27 %, Restgehalte an Adipinsäuredimethylester, 3,6 %, 6-Hydroxycapronsäuremethylester 3,2 %). Danach wurden über einen separaten Zulauf 500 ppm Natriummethanolat, bezogen auf den Hydrierfeed, in Methanol gelöst, in den Reaktor eingebracht. Es erfolgte keine weitere Etherbildung mehr (Gehalt an 1,6-Hexandiol im Austrag 30 %, Restgehalt an Adipinsäuredimethylester 1,1 %, 6-Hydroxycapronsäuremethylester 2,6 %).

Während der Fahrweise ohne Na-Zusatz lag der Gehalt an Mn im Hydrieraustrag bei 5 ppm. Während der Na-Dosierung sank der Mn-Austrag unter 3 ppm ab.

15

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur katalytischen Hydrierung von Carbonsäuren
5 oder deren Anhydriden oder Estern zu Alkoholen an hetero-
genen Katalysatoren, die hydrierend wirkende Elemente der
Gruppen 6, 7, 8, 9, 10 und 11 sowie gegebenenfalls der
Gruppen 2, 14 und 15 des Periodensystems der Elemente
10 enthalten, oder aus diesen bestehen, in flüssiger Phase
bei Temperaturen von 100 bis 300°C und Drücken von 10 bis
300 bar, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Hydrier-
Reaktionsgemisch, bezogen auf den flüssigen Hydrierfeed,
1 bis 3000 ppm einer basischen Alkali- oder Erdalkali-
15 verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den
Hydroxiden, Carbonaten, Carboxylaten oder Alkoholaten
zusetzt.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
20 man als basische Alkaliverbindungen basische Natrium- oder
Kaliumverbindungen verwendet.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
die basische Alkali- oder Erdalkaliverbindungen in Mengen von
5 bis 600 ppm, bezogen auf das flüssige Hydrierfeed, zusetzt.
25
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
man Dicarbonsäuren mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen oder deren
Anhydride oder Ester zu den entsprechenden Diolen hydriert.
- 30 5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
der Hydrierwasserstoff und/oder der Hydrierfeed Halogen-
verbindungen enthalten.
6. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
35 einen Hydrierkatalysator verwendet, der mindestens eines der
Elemente Kupfer, Mangan, Chrom, Palladium, Platin, Kobalt
oder Nickel enthält.
7. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der
40 Hydrierkatalysator mindestens eines der Elemente Kupfer,
Kobalt, Palladium, Platin oder Rhenium enthält oder daraus
besteht.
8. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
45 Ester in Gegenwart von Katalysatoren hydriert, die Kupfer
enthalten oder daraus bestehen.

9. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
Ester von Dicarbonsäuren mit 4 bis 6 C-Atomen an Kupfer-
katalysatoren unter Zusatz von 5 bis 600 ppm basischer
Natrium- oder Kaliumverbindungen zu den entsprechenden Diolen
5 hydriert.

10

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter nal Application No
PCT/EP 98/07900

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07C29/149 C07C29/17 C07C31/20 C07C31/27

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 2 215 330 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH) 20 September 1989 see page 1 - page 2; claim 1; examples ----	1
A	EP 0 528 305 A (HOECHST) 24 February 1993 cited in the application see page 3; claim 1 ----	1
A	DE 37 03 585 A (CONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMISCHEN INDUSTRIE) 18 August 1988 see examples 1,3 -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 April 1999

Date of mailing of the international search report

16/04/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

English, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/07900

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2215330	A	20-09-1989	US 4939307 A	03-07-1990
EP 0528305	A	24-02-1993	DE 4127318 A	18-02-1993
			AT 119431 T	15-03-1995
			AU 650558 B	23-06-1994
			AU 2100792 A	18-02-1993
			CA 2075646 A,C	18-02-1993
			DE 59201589 D	13-04-1995
			ES 2072063 T	01-07-1995
			JP 6170231 A	21-06-1994
			JP 8029249 B	27-03-1996
			SG 44752 A	19-12-1997
			US 5302569 A	12-04-1994
			ZA 9205988 A	01-03-1993
DE 3703585	A	18-08-1988	DE 3884419 D	04-11-1993
			EP 0278384 A	17-08-1988
			JP 1738982 C	26-02-1993
			JP 2028124 A	30-01-1990
			JP 4027221 B	11-05-1992
			US 4948780 A	14-08-1990

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/07900

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C07C29/149 C07C29/17 C07C31/20 C07C31/27

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 2 215 330 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH) 20. September 1989 siehe Seite 1 - Seite 2; Anspruch 1; Beispiele	1
A	EP 0 528 305 A (HOECHST) 24. Februar 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 3; Anspruch 1	1
A	DE 37 03 585 A (CONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMISCHEN INDUSTRIE) 18. August 1988 siehe Beispiele 1,3	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. April 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

16/04/1999

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

English, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/07900

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
GB 2215330	A	20-09-1989	US	4939307 A	03-07-1990
EP 0528305	A	24-02-1993	DE	4127318 A	18-02-1993
			AT	119431 T	15-03-1995
			AU	650558 B	23-06-1994
			AU	2100792 A	18-02-1993
			CA	2075646 A,C	18-02-1993
			DE	59201589 D	13-04-1995
			ES	2072063 T	01-07-1995
			JP	6170231 A	21-06-1994
			JP	8029249 B	27-03-1996
			SG	44752 A	19-12-1997
			US	5302569 A	12-04-1994
			ZA	9205988 A	01-03-1993
DE 3703585	A	18-08-1988	DE	3884419 D	04-11-1993
			EP	0278384 A	17-08-1988
			JP	1738982 C	26-02-1993
			JP	2028124 A	30-01-1990
			JP	4027221 B	11-05-1992
			US	4948780 A	14-08-1990

Das auf Seite 7, Zeile 39 angegebene Zitat (DE-A-19 607 953) scheint nicht zu stimmen.

Punkt VIII

- 1) Der in Anspruch 1 (A. 6 PCT) verwendete Ausdruck Hydrier-Reaktionsgemisch ist nicht klar, weil er nicht eindeutig definiert, ob die Hydrierung schon begonnen hat oder es sich um ein Gemisch handelt, welches erst der Hydrierung unterworfen wird.
- 2) Anspruch 1 ist weiters nicht klar (A. 6 PCT), da aus keinem Merkmal zu entnehmen ist, daß die Hydrierung mit reinem Wasserstoff durchgeführt wird oder mit Wasserstoff - Gasgemischen. Der Ausdruck katalytische Hydrierung schließt nämlich beides ein.
- 3) Der Ausdruck heterogener Katalysator, verwendet in Anspruch 1 (A. 6 PCT), ist im Lichte der Beschreibung (vgl. Seite 4, Zeilen 3 und 4) nicht klar, da in dieser Passage auch von suspendierten Katalysatoren gesprochen wird.
- 4) Die auf Seiten 7 und 8 beschriebenen Ausführungsbeispiele scheinen nicht unter die vorliegenden Ansprüche zu fallen, da Katalysatoren verwendet werden, welche die Elemente Al und Zn also Elemente der 12 und 13 Gruppe enthalten, die nicht zu den in Anspruch 1 definierten die Katalysatoren enthaltenden Elementen zählen. Dieser Widerspruch zwischen den Ansprüchen und der Beschreibung führt zu Zweifeln bezüglich des Gegenstandes des Schutzbegehrens, weshalb die Ansprüche nicht klar sind (Artikel 6 PCT).
- 5) Anspruch 1 ist nicht klar (A. 6 PCT), da aus der Definition der Katalysatoren nicht eindeutig zu entnehmen ist welche Elemente Teil des Katalysators sind; z.B. **muß** der Katalysator **mindestens ein** Element der Gruppen 6, 7, 8, 9, 10 in Kombination mit einem Element der Gruppe 11 oder gegebenenfalls der Gruppen 2, 14 und 15 oder können die Elemente aus den Gruppen 6-10 ausgewählt werden und mit einem Element der Gruppen 11 oder gegebenenfalls 2, 14, 15 kombiniert werden oder kann die Zusammensetzung des Katalysators willkürlich aus den Elementen der Gruppen 2, 6-11, 14 und 15 ausgewählt sein.

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT



(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/048644	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsbericht (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP98/07900	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 04/12/1998	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 17/12/1997
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C07C29/149		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationale vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 6 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
- ☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).
- Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderische Tätigkeit und der gewerbliche Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☒ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 15/06/1999	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 16. 03. 00
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Kleidemigg, O Tel. Nr. +49 89 2399 2143 

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP98/07900

I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

Beschreibung, Seiten:

1-8 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.: ->

1-9 ursprüngliche Fassung

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

3. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)):

4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	5,9
	Nein: Ansprüche	1-4,6-8
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	5,9
	Nein: Ansprüche	1-4,6-8
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-9
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen

siehe Beiblatt

VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:

siehe Beiblatt

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:

siehe Beiblatt

Punkt V

Neuheit und Erfinderische Tätigkeit

- 1) Die vorliegende Anmeldung betrifft ein Verfahren zur katalytischen Hydrierung von Carbonsäuren oder deren Anhydriden oder Estern an heterogenen Katalysatoren zu Alkoholen.
- 2) Dokument GB-A-2 215 330 (D1), welches als nächstliegender Stand der Technik angesehen wird offenbart ein Verfahren zur katalytischen Hydrierung von Mono- und Dicarbonsäureestern (s. Seite 1, Zeilen 25-30) an heterogenen Katalysatoren (siehe Seite 5, Zeile 7-8), die hydrierend wirkende Elemente der Gruppe VIII (alte Nomenklatur entspricht Gruppen 8, 9, 10) enthalten, oder aus diesen bestehen, in flüssiger Phase bei Temperaturen von 100 bis 300°C und Drücken von 10 bis 300 bar (Reaktionsparameter siehe Beispiele), dadurch gekennzeichnet, daß man dem Hydriergemisch, bezogen auf den flüssigen Hydrierfeed, 1 bis 3000 ppm eines basischen Alkali- oder Erdalkalialkoholates (siehe Seite 2, Zeile 8) zusetzt.

Im Lichte der vorliegenden die Unterscheidungsmerkmale betreffenden Unklarheiten (siehe Punkt VIII, Absätze 1-3 dieses Berichtes) wird der Gegenstand des Anspruches 1 als nicht neu angesehen.

Die abhängigen Ansprüche 2, 3, 4, 6, 7, 8 enthalten keine Merkmale, die in Kombination mit den Merkmalen irgendeines Anspruchs, auf den sie sich beziehen, die Erfordernisse des PCT in bezug auf Neuheit erfüllen.

Daher entspricht der Gegenstand der Ansprüche 1-4, 6, 7 und 8 nicht den Kriterien der Artikel 33(2) und 33(3) PCT.

- 3) Der Gegenstand von Anspruch 5 ist in keiner der vorliegenden Entgegenhaltungen offenbart. In Anspruch 5 wird die Anwesenheit von Halogenverbindungen im Hydrierwasserstoff oder im Hydrierfeed definiert. Wie auf Seite 2, Zeilen 7-16 beschrieben ist haben organische Halogenverbindungen nachteilige Effekte, da diese am Katalysator adsorbiert werden, diesen acidifizieren und strukturelle Veränderungen hervorrufen. Dies ist

von besonderem Nachteil bei der Reproduzierbarkeit von technischen Prozessen. Daher ist die Anwesenheit von Halogenverbindungen überraschend und die nicht nachteilige Wirkung ebenfalls.

Der Gegenstand des Anspruches 9 betrifft das Verfahren gemäß Anspruch 1 wobei die Katalysatoren explizit als Kupferkatalysatoren definiert sind; dieses Merkmal wird zusammen mit dem Zusatz basischer Natrium- oder Kaliumverbindungen in den vorliegenden Engegenhaltungen weder offenbart noch nahegelegt.

Daher entspricht der Gegenstand der Ansprüche 5 und 9 den Kriterien der Artikel 33(2) und 33(3) PCT.

- 4) Zusätzlich wäre bezüglich der erfinderischen Tätigkeit noch zu bemerken, daß wie aus den Beispielen 1 und 2 ersichtlich ist für die Hydrierung Katalysatoren eingesetzt werden, die als Metallkomponente Cu, Zn, Mn enthalten also Elemente der 7, 11 und 12 Gruppe des Periodensystems. In Anspruch 1 werden jedoch auch hydrierend wirkende Elemente der Gruppen 2, 6, 8, 9, 10, 14 und 15 angeführt. In Ermangelung aussagefähiger Beispiele, welche unzweifelhaft belegen, daß Katalysatoren bestehend aus Elementen der Gruppen 2, 6, 8, 9, 10, 14 und 15 ebenfalls eine Lösung des technischen Problems darstellen nämlich "die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens zur katalytischen Hydrierung von Carbonsäuren oder deren Anhydriden oder Estern zu Alkoholen", kann der Gegenstand der gegenwärtig vorliegenden Ansprüche 1-4, 6, 7 und 8 nicht als erfinderisch angesehen werden.

Punkt VII

Im Widerspruch zu den Erfordernissen der Regel 5.1 a) ii) PCT werden in der Beschreibung weder der in dem Dokument D1 offenbarte einschlägige Stand der Technik noch dieses Dokument angegeben.

Die in dem Anspruch 1 und auf Seiten 2, 6, 7 verwendete Einheit "bar" ist nicht zusätzlich in dem in Regel 10.1 a) und b) PCT vorgeschriebenen System angegeben.